

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278582

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 15/00			C 3 0 B 15/00	Z
15/20			15/20	
27/02			27/02	
29/40	5 0 1		29/40	5 0 1 A
// H 0 1 L 21/208			H 0 1 L 21/208	P
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-96996

(22) 出願日 平成8年(1996)4月18日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 佐藤 浩二

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父工場内

(72) 発明者 太田 暉人

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父工場内

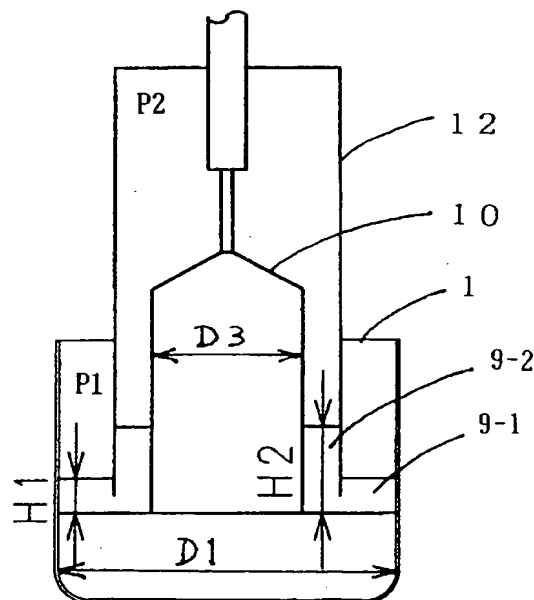
(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 単結晶の製造方法およびその装置

(57) 【要約】

【課題】 チョクラスキー法により単結晶を得るに際し、V族元素の解離を防止すると同時に熱歪の発生を制御し、格子欠陥密度の少ない良質の単結晶を得る。

【解決手段】 引き上げ単結晶より大きな内径を有する管状容器を下端を液体封止剤中に浸漬させて配置し、該管状容器内外のガス圧力を制御して、管状容器内にある液体封止剤の厚さを適正值に維持する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体封止チョクラスキー法により化合物半導体単結晶を製造する方法において、得ようとする単結晶直径より大きな内径を有する管状容器の下端を液体封止剤中に浸漬させてルツボ上に配置し、管状容器内外のガス圧を制御することにより、単結晶と管状容器の間隙の液体封止剤の厚さを制御することを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項2】 液体封止チョクラスキー法により化合物半導体単結晶を製造する装置であって、得ようとする単結晶直径より大きな内径を有する管状容器を、下端を液体封止剤中に浸漬させてルツボ上に配置し、管状容器内外のガス圧を検知する手段と、管状容器内のガス圧と高圧チャンバ内のガス圧を制御する手段とを具備したことを特徴とする化合物半導体単結晶の製造装置。

【請求項3】 管状容器が石英からなることを特徴とする請求項2記載の化合物半導体単結晶の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は化合物半導体単結晶の製造に係わり、特に高品質の結晶を得るためのものである。

## 【0002】

【従来の技術】 GaAs、InP、GaP等のIII-V族化合物半導体単結晶は、受発光素子、高速高周波素子等の広い用途で用いられており、低欠陥密度で電気的特性の優れた結晶を用いる必要がある。III-V族化合物半導体の場合、V族元素の解離圧が高温で高いものが多く、結晶育成中に育成結晶および融液からV族元素の飛散を防ぐことが重要である。そのために引き上げ法（チョクラスキー法）においては従来より大別して2つの方法が考えられている。ひとつは液体封止剤（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など）で融液表面を覆い、不活性ガスを高圧にして抑える方法（LEC法）であり、他のひとつは育成雰囲気中にV族元素の蒸気圧を制御して抑える方法（VCZ法）である。前者のLEC法は、装置が比較的簡便なため工業的に用いられているが、熱伝導率の低い液体封止剤の存在により引き上げ後の結晶の温度勾配が大きく結晶欠陥が生じやすく、温度勾配を下げるために結晶上部を加熱すると結晶表面からV族元素が解離しやすくなり、得られる結晶の品質が低下する。また、V族元素の解離を抑制するために、液体封止剤を増やすと結晶成長が不安定になりやすい。後者のVCZ法は液体封止剤を不要もしくはごく少量用いる技術であるが、P、AsなどV族元素の蒸気圧を制御するために、炉内にさらに密閉系を構成する必要があり装置が複雑になり、V族元素の低温部への付着などからメンテナンスが容易ではない。

【0003】 LEC法において液体封止剤としては一般にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が用いられているが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は熱伝導率が低く、さらに雰囲気を形成している不活性ガスは高圧で

強いガス対流を生じている。育成された結晶の温度勾配は固液界面から液体封止剤表面付近で大きく、熱応力を生じ結晶欠陥の原因となっている。結晶欠陥を少なくするためにアフターヒーターなど複数のヒーターを用いて結晶上部への加熱や、保温筒などによるガス対流の抑制による結晶保温を行い、温度勾配の低減をはかっている。このような方法は熱応力の低減に有効であるが、不活性ガス中の結晶表面温度が高くなり、V族元素の解離が発生し、著しい場合には結晶表面に遊離したIII族元素の液滴を生じる。液体封止剤量を増やすことで液体封止剤中の温度勾配の低減と結晶表面からのV族元素の解離の抑制は可能であるが、液体封止剤層の断熱性が著しく大きくなり、上部への熱の移動が抑制されるため結晶育成が不安定になり、種付けや直径制御が困難になる。また従来は液体封止剤の厚さは、原料セット時に投入した液体封止剤量とルツボ内径および育成結晶径により幾何学的に決定され、育成中の制御は不可能であった。

【0004】 V族元素の解離を防止するため、引き上げ単結晶周囲を炉芯管で覆い、該炉芯管内を高解離圧化合物を構成する揮発成分の雰囲気とする方法が提案されている（特開昭58-99195参照）。また、液体封止チョクラスキー法では引き上げられた結晶が急激に冷却され、熱歪が発生し易い。熱歪を防ぐため前記炉芯管の内壁と引き上げ結晶との間隙に液体封止剤を導入し、成長結晶の表面が常に液体封止剤によって覆う方法も提案されている（特開昭61-26590参照）。

【0005】 しかしながら、前記特開昭61-26590に開示された方法は、炉芯管と単結晶面との間隙が僅かであり、しかも単結晶のかかなりの部分まで液体封止剤で覆うため、液体封止剤が結晶回転の抵抗となり、円滑な引き上げができない欠点がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、液体封止剤層の断熱性を増大させることなく、液体封止剤にて結晶表面のみを効果的に封止することでV族元素の解離を防止しつつ、結晶中の温度勾配を適正に維持するものである。本発明によれば通常のLEC法と同等の生産性と簡便性を保ちつつ、高品質の化合物半導体単結晶を得ることができる。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明はLEC法による化合物半導体単結晶製造工程において、結晶径より大きな管状容器を用い、管状容器下端を液体封止剤中に浸漬させ容器内外の圧力差を制御することで育成中の円筒容器内の液体封止剤厚を調整することを特徴とするものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明を図面に基づいて詳細に説明する。図1は本発明を実施するための装置断面図であり、単結晶引き上げ途中を示している。図においてチャ

ンバ 1 は高压容器で内部を不活性ガスで充填している。覗き窓 2 はチャンバ 1 の上方に取り付けてあり、ルツボ 5 の内部及び単結晶 10 を観察することができる。ヒーター 4 は原料融液 8、液体封止剤 9、単結晶 10 を加熱する。本発明では加熱機構に関しては任意である。下軸 7 は昇降回転機構を持ち、サセプタ 6 を介してルツボ 5 の回転、高さ方向の位置を制御できる。原料融液 8 は化合物半導体の多結晶を溶かすか、または構成元素を直接合成することで得られる。液体封止剤 9 は原料融液 8 の表面を覆い、例えば  $B_2O_3$  などが用いられる。上軸 3 は昇降回転機構を持つ。上軸 3 先端に取り付けた種子結晶 11 を原料融液 8 内に漬けて、回転させながらゆっくりと引き上げると、種子結晶 11 の先端に単結晶 10 が成長し引き上げられる。

【0009】本発明の特徴は単結晶 10 の直径より大きな内径を持つ管状容器 12 を、上部に圧力検知・制御機構 14 を持つ懸垂構造物 13 に取り付け、下端は液体封止剤 9 中に浸漬するように配置し、管状容器 12 内とチャンバ 1 内の差圧の制御を行うことで管状容器 12 内の液体封止剤の厚さを変えることである。圧力検知・制御機構 14 は、チャンバ 1 内および管状容器 12 内の圧力検知機構、またはチャンバ 1 内と管状容器 12 内の差圧検知機構を持ち、チャンバ 1 と管状容器 12 の両者の内圧調整機構を有する。管状容器 12 は、例えば透明石英を用いることで管状容器 12 内の単結晶 10 の引き上げ状況を観察可能である。

【0010】図 2 は通常の LEC 法装置のルツボ構造部分を模式的に示した縦断面図である。図 3 は本発明装置のルツボ構造部分を模式的に示した縦断面図である。管状容器 12 下端を液体封止剤 9 中に置くことで、液体封止剤 9 は管状容器 12 内外への移動が可能であり、両者に圧力差がない場合、管状容器 12 の浸漬体積を無視すれば通常の LEC 法と同じ液体封止剤の厚さになる ( $H_1 = H_2$ )。管状容器 12 内とチャンバ 1 内に圧力差を生じさせることにより、管状容器 12 内の液体封止剤 9-2 の厚さ  $H_2$  と、管状容器 12 外の液体封止剤 9-1 の厚さ  $H_1$  の差は、パスカルの原理より、管状容器 12 内ガス圧力  $P_2$  とチャンバ 1 内ガス圧力  $P_1$  の差に比例する。

$$\rho g (H_2 - H_1) = P_1 - P_2 \quad (1)$$

ここで  $\rho$ : 液体封止剤密度

$g$ : 重力加速度

管状容器 12 内の液体封止剤 9-2 の厚さは、管状容器 12 内とチャンバ 1 内の圧力差 ( $H_2 - H_1$ ) によって制御され、育成中に変更可能であり、 $H_2$  は通常の LEC 法の数倍の厚さにすることが可能である。

【0011】管状容器 12 内の液体封止剤 9-2 の厚さ  $H_2$  は、引き上げ開始直後の種付け時は薄い方が良く、むしろ液体封止剤が無いくらいの方が良い。覗き窓 2 を通して原料融液面が目視でき、確実な接触が得られるの

と、接触時に異物の巻き込みが無くなるからである。管状容器 12 内の圧力  $P_2$  をチャンバ 1 内の圧力  $P_1$  に比較して充分大きくしておけば、前記 (1) 式に従って管状容器 12 内の液体封止剤 9-2 の厚さ  $H_2$  は限りなく小さくすることができる。

【0012】引き上げが進行し結晶のいわゆる肩部の成長が始まったら、 $P_1$  と  $P_2$  を制御し、管状容器 12 内の液体封止剤 9-2 の厚さ  $H_2$  を徐々に大きくしていく。さらに管状容器 12 内の圧力  $P_2$  をチャンバ 1 内の圧力  $P_1$  より小さくして、引き上げ単結晶と原料融液との固液界面から一定の長さまでは液体封止剤で覆うように  $H_2$  を制御する。結晶が成長し、固液界面からある程度離れてしまえば結晶の温度も下がってくるので、V 族元素の解離もなくなり、熱歪の発生も少なくなるので結晶を露出させても支障はない。

【0013】液体封止剤で覆う単結晶の長さは、結晶の種類、直径、装置条件等の要因により異なるが、本発明によればこれらの要因にかかわらず自由に制御することが可能である。特に重要なのは、原料融液から引き上げられた直後の高温部分の結晶である。通常は液体封止剤の厚さは 20~30 mm として操業されているが、V 族元素の解離を防ぎ、熱歪の少ない良質の単結晶を得るには、液体封止剤の厚さを制御することが有効である。尚、本発明で用いる管状容器と単結晶のクリアランスは 5~20 mm に保つことが望ましい。クリアランスが大きいと液体封止剤の厚さの変化が小さく、クリアランスが小さいと単結晶直径制御が困難になる。クリアランスが小さい場合には、管状容器を単結晶と同一方向に回転させることにより直径制御性を改善することが可能である。本発明は III-V 族化合物半導体を例に説明したが、高蒸気圧成分を含む化合物半導体に適用できる。

【0014】

【作用】本発明によれば、使用する液体封止剤の量を変更することなしに、育成結晶周囲の液体封止剤の厚さを変化させることができ、育成結晶からの V 族元素解離を抑制しつつ、低温度勾配での結晶育成が可能となり、低転位密度の結晶を得ることができる。

【0015】

【実施例】

(実施例 1) 図 1 に示すような本発明装置を用いて InP 単結晶を引き上げた。原料は InP 多結晶を約 1.1 kg 用い、不純物として  $In_2S_3$  を 275 mg 添加した。液体封止剤は  $B_2O_3$  を 300 g 用いた。チャンバ内ガス圧約 35 kgf/cm<sup>2</sup>、引き上げ速度 9 mm/hr、上軸回転 10 rpm、下軸回転 30 rpm とした。内径 100 mm の石英ルツボを用い、管状容器内径は 65 mm、単結晶直径は 53 mm とした。結晶育成時の管状容器内外の液体封止剤の厚さの差 ( $H_2 - H_1$ ) を図 4 に示す。図 4 中の実線は本実施例によるものであり、破線は従来の方法 (比較例) によるものである。ヒーター

構造、ツルボ位置等は、直胴部の結晶育成時の液体封止剤の厚さの差が零の時に、液体封止剤表面温度が約900℃となるように調整した。

【0016】図4に示すとおり、種付け直後は管状容器内外の液体封止剤の厚さは変えずに23.9mmで引き上げた。その後肩部形成過程では徐々に管状容器内の圧力P2を減じて管状容器内の液体封止剤の厚さを増していった。結晶が30mm成長し肩部形成が終了時点で液体封止剤の厚さH1、H2がそれぞれ31mm、41mmになるように圧力を調整し、液体封止剤の厚さの差(H2-H1)を10mmとし、以後引き上げ終了までこの圧力差を維持した。

【0017】(実施例2) 実施例1と同様の装置と原料を使用してInP単結晶を引き上げた。本実施例では種付け直後から引き上げ結晶が10mmの長さになるまでは、管状容器内部の圧力P2を外部の圧力P1よりも大きくし、液体封止剤の厚さH1、H2をそれぞれ28.1mm及び18.1mmに保った。その後肩部の形成過程では管状容器内部の圧力P2を徐々に減じ、外部の圧力P1を増加させ、引き上げ結晶の長さが30mmになり、肩部形成が終了した時点ではH1が31mm、H2が41mmになるように圧力調整して、以後引き上げ終了までこの圧力差を維持し、全長120mmの単結晶を得た。本実施例により得られた結晶は、表面に光沢を有し、結晶内部の転位密度を観察したところ、結晶外周の2mm程度の除いて無転位となっていた。それに対し、比較例として従来法である液体封止剤の厚さを32.3mmと一定にし、管状容器内外の液体封止剤の厚さを等しくして作成した。この結晶は結晶表面でPの解離があり、一部Inの流れ落ちたあとが認められた。また結晶内部の転位密度を観察したところ、外周部5~10mmの部分で多数の転位の存在が認められた。

【0018】

【発明の効果】

(1) 単結晶周囲を液体封止剤で通常のLEC法に比べ厚く覆うことによりV族元素の解離を防ぎ高品位の単結晶を得ることができる。

(2) 単結晶周囲の液体封止剤厚さを増すことで、結晶の温度勾配を小さくすることができ、結晶欠陥密度の少ない単結晶を得ることができる。

(3) 単結晶周囲の液体封止剤厚さを増すことで、V族元素の解離を防ぎ、通常のLEC法に比べ結晶の温度を高くすることができ、結晶欠陥密度の少ない単結晶を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための装置の断面図である。

【図2】通常のLEC法のルツボ構造部分を模式的に示した縦断面図である。

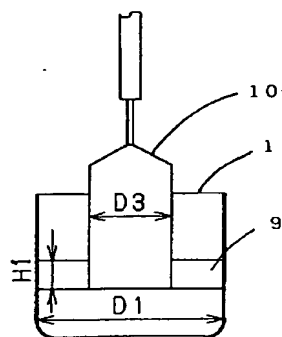
【図3】本発明のルツボ構造部分を模式的に示した縦断面図である。

【図4】結晶育成時の管状容器内外の液体封止剤の厚さを示した図である。

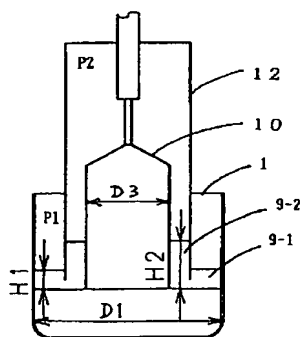
【符号の説明】

- 1 チャンバ
- 2 除き窓
- 3 上軸
- 4 ヒーター
- 5 ルツボ
- 6 サセプタ
- 7 下軸
- 8 原料融液
- 9 液体封止剤
- 10 単結晶
- 11 種子結晶
- 12 管状容器
- 13 懸垂構造物
- 14 圧力検知・制御装置

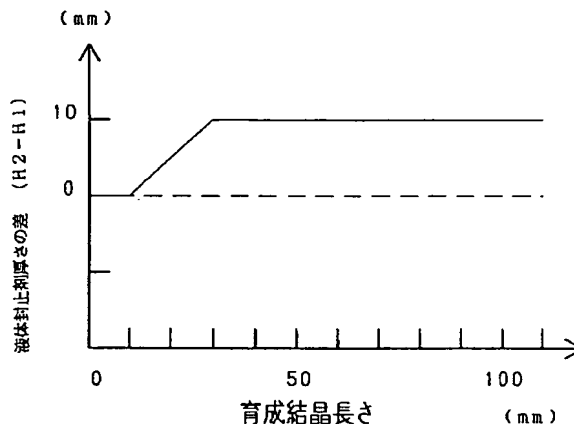
【図2】



【図3】



【図4】



【図1】

